

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 803**

51 Int. Cl.:

**C01B 31/04** (2006.01)  
**B82Y 30/00** (2011.01)  
**C01B 31/02** (2006.01)  
**C25B 11/12** (2006.01)  
**H01M 8/02** (2006.01)  
**B01J 27/20** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2010** **E 10719256 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2013** **EP 2424817**

54 Título: **Procedimiento para la producción de materiales de carbono con modificación con nitrógeno partiendo de nanotubos de carbono**

30 Prioridad:

**02.05.2009 DE 102009019747**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**08.10.2013**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH  
(100.0%)  
Alfred-Nobel-Strasse 10  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**FIGGEMEIER, EGBERT;  
ZILLNER, ELISABETH y  
ULFIK, BENNO**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 424 803 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de materiales de carbono con modificación con nitrógeno partiendo de nanotubos de carbono

- 5 La invención se refiere a un nuevo procedimiento para la producción de materiales de carbono partiendo de nanotubos de carbono, que están modificados al menos en su superficie con grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios.
- 10 Son conocidos en general por el especialista en la técnica nanotubos de carbono al menos desde su descripción en 1991 por parte de Iijima (S. Iijima, Nature 354, 56-58, 1991). En nanotubos de carbono está comprendido cualquier cuerpo en forma de cilindro que comprenda carbono con un diámetro entre 3 y 80 nm y una longitud que es varias veces, al menos 10 veces, el diámetro.
- Adicionalmente es característico de estos nanotubos de carbono posiciones de átomos de carbono ordenados. Sinónimos de nanotubos de carbono son, por ejemplo, "fibrilos de carbono" o "fibras de carbono huecas" o "bambús de carbono" o (en el caso de estructuras desarrolladas) "nanoscrolls" o "nanorrollos".
- 15 Estos nanotubos de carbono tienen debido a sus dimensiones y a sus propiedades especiales una importancia técnica para la producción de materiales compuestos. Esencialmente se encuentran otras posibilidades en aplicaciones electrónicas y energéticas, ya que por lo general mediante se caracterizan por una conductividad específica mayor que el carbono grafitico, por ejemplo en forma de negro de carbón conductor. Es especialmente ventajoso el uso de nanotubos de carbono cuando estos son los más uniformes posible en lo que se refiere a las propiedades anteriormente citadas (diámetro, longitud, etc.).
- 20 Se conoce igualmente la posibilidad de dopar estos nanotubos de carbono con heteroátomos, por ejemplo, del quinto grupo principal (como, por ejemplo, nitrógeno) durante el procedimiento para la producción de nanotubos de carbono, para obtener catalizadores básicos.
- Los procedimientos conocidos en general para la producción de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno se apoyan en los procedimientos de producción convencionales para los nanotubos de carbono clásicos como, por ejemplo, procedimientos de reflexión de luz, de ablación láser y catalíticos.
- 25 Los procedimientos de reflexión de luz y de ablación láser se caracterizan entre otros porque en el marco de este procedimiento de producción se forman negro de carbón, carbono amorfo y fibras con grandes diámetros como productos secundarios, con lo que se deben someter los nanotubos de carbono resultantes en la mayoría de los casos a etapas de post-tratamiento costosas, lo que hace económicamente no atractivos a los productos obtenidos en este procedimiento y por tanto hace no atractivo este procedimiento.
- 30 Los procedimientos catalíticos ofrecen por el contrario ventajas para una producción económica de nanotubos de carbono, ya que mediante estos procedimientos se puede producir dado el caso un producto de mayor calidad con buen rendimiento. Se diferencia en los procedimientos catalíticos normalmente procedimientos con sistemas soportados por una parte, y los denominados procedimientos de "catalizador flotante" por otra parte.
- 35 Los primeros comprenden normalmente catalizadores que se encuentran sobre una matriz soporte, que es de por sí catalíticamente activa en determinadas circunstancias, los últimos se refieren normalmente a procedimientos en los que se forma en las condiciones de reacción para la producción de nanotubos de carbono el catalizador a partir de un compuesto precursor ("precursor").
- 40 Maldonado y col. (Carbon 2006, 44(8), 1429-1437) dan a conocer una forma de realización típica del procedimiento de "catalizador flotante" según el estado de la técnica. El procedimiento para la producción de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno se caracteriza por la descomposición in situ de un componente catalítico (ferroceno) en presencia de  $\text{NH}_3$  y xileno o piridina. Es desventaja general de tal procedimiento que sea inevitable el uso de productos químicos organometálicos caros para la realización de tales procedimientos. Adicionalmente una pluralidad de compuestos químicos organometálicos son muy dañinos para la salud o al menos se sospecha que son cancerígenos.
- 45 En el documento WO 2005/035841 A2 se da a conocer un procedimiento que comprende la producción de electrodos que contienen un núcleo conductor y una capa de separación sobre ella de nanotubos de carbono

dopados con nitrógeno. El procedimiento es un procedimiento de “catalizador flotante” según la anterior definición, con las desventajas indicadas en el presente documento.

Van Dommele y col. y Matter y col. (S. van Dommele y col., Stud. Surf. Sei. and Cat., 2006, 162, 29-36, ed.: E.M. Gaigneaux y col.; P.H. Matter y col., J. Mol. Cat A: Chemical 264 (2007), 73-81) dan a conocer una forma de realización típica del procedimiento soportado según el estado de la técnica, en la que se usan nanotubos de carbono dopados con nitrógeno sobre un catalizador soportado que comprende cobalto, hierro o níquel sobre una matriz de SiO<sub>2</sub> o MgO, para separar acetonitrilo o piridina como fuente de carbono y de nitrógeno en forma de nanotubos de carbono. Estos procedimientos para la producción se caracterizan entre otros porque se llevan a cabo en reactores de lecho fijo en el laboratorio.

Una alternativa a estos procedimientos la da a conocer el documento US 2007/0157348, en el que se producen catalíticamente con uso adicional de un plasma de H<sub>2</sub>O en un lecho fijo nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. El procedimiento comprende entre otros la producción de una capa metálica catalítica sobre una superficie de sustrato, sobre la que se forman posteriormente los nanotubos de carbono. Se trata en consecuencia de una forma de realización especial de la variante de procedimiento soportada para la producción de nanotubos de carbono.

Las formas de proceder recién descrita (procedimiento soportado y de “catalizador flotante”) son conocidas por lo general por el especialista en la técnica también con el concepto de separación en fase gas química, catalítica, (deposición química catalítica de vapor; CCVD). Es característico de todos los procedimientos CCVD que el componente metálico usado y designado como catalizador se consume en el transcurso del proceso de síntesis. Este consumo va acompañado por lo general de una desactivación del componente metálico, por ejemplo, basada en la separación de carbono sobre la partícula completa, que conduce al recubrimiento completo de la partícula (esto es conocido por el especialista en la técnica como “encapotado”).

Por lo general no es posible una reactivación o no tiene sentido económicamente.

No son ventajosos procedimientos como, por ejemplo, los procedimientos dados a conocer previamente por Van Dommele y col. y Matter y col. así como según el documento US 2007/0157348, ya que se llevan a cabo en reactores de lecho fijo y por tanto es posible un intercambio y sustitución de catalizador eventualmente desactivado solo con gran consumo de recursos.

Igualmente son desventajosas aquellas formas de realización soportadas porque para la reacción del material de partida para dar nanotubos de carbono modificados con nitrógeno están presentes solo centros metálicos catalíticos sobre la superficie de las partículas o del sustrato. Esto conduce de nuevo a una limitación inherente de estas formas de realización en lo relativo al rendimiento que se puede conseguir de los nanotubos de carbono modificados con nitrógeno por partícula o por cantidad de sustrato. Adicionalmente no son adecuados los tipos de reactor usados debido al fuerte cambio de volumen del lecho fijo durante la formación de nanotubos de carbono modificados con nitrógeno para una operación en continuo duradera. Por tanto no es posible económicamente un aumento de escala de estos tipos de reactor.

Procedimientos que no están sujetos a esta limitación son particularmente los procedimientos de lecho fluidizado.

En el documento DE 10 2006 017 695 A1 se da a conocer un procedimiento que comprende la producción de nanotubos de carbono en un lecho fluidizado, en donde se da a conocer de forma particular una forma de operación ventajosa de la capa fluidizada, pudiendo producirse nanotubos de carbono mediante su alimentación continua de nuevo catalizador y salida de producto. Se da a conocer igualmente que los productos de partida usados pueden comprender heteroátomos.

Por el contrario no se da a conocer una modificación posterior de los nanotubos de carbono con nitrógeno.

Una alternativa para la consecución de altos rendimientos referidos al catalizador usado y para la consecución de propiedades de producto ventajosas de nanotubos de carbono se da a conocer en el documento DE 10 2006 007 147. Aquí se da a conocer un catalizador que comprende una alta proporción en componentes metálicos catalíticamente activos y por tanto conduce a los altos rendimientos deseados. Se da a conocer igualmente que los productos de partida usados pueden comprender heteroátomos.

Por el contrario no se da a conocer una modificación posterior de los nanotubos de carbono con nitrógeno.

En la solicitud de patente alemana aún no publicada con la designación oficial DE 10 2007 062 421.4 se da a conocer un procedimiento ventajoso, mediante el cual se pueden resolver las desventajas previamente citadas del estado de la técnica, en donde se da a conocer cada vez más la modificación con nitrógeno en el marco del procedimiento propio para la producción de los nanotubos de carbono modificados con nitrógeno mediante uso de al menos un producto de partida, que comprende carbono y/o nitrógeno.

A este respecto tampoco da a conocer el documento DE 10 2007 062 421.4 procedimiento alguno para la modificación posterior de nanotubos de carbono con nitrógeno para la producción de materiales de carbono modificados en su superficie con grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios.

Z. Konya y col. en "Large scale production of short functionalized carbon nanotubes" (Chem. Phys. Letters, 360, 2002: 429-435) da a conocer un procedimiento para la modificación posterior de nanotubos de carbono con nitrógeno amínico.

Z. Konya y col. dan a conocer que es posible obtener mediante molienda de nanotubos de carbono en presencia de gases reactivos como ácido sulfhídrico, amoníaco, cloro, monóxido de carbono, metilmercaptano y fosgeno materiales de carbono, que están modificados con grupos químicos, que se derivan de estos gases reactivos. De este modo se da conocer en el marco de la molienda con amoníaco, que se puedan unir grupos amino y/o grupos amida a los nanotubos de carbono. A este respecto se da a conocer además que antes de la molienda reactiva se calienta el molino de bolas usado bien con lavado con nitrógeno o a vacío y tras ello se dosifica el gas reactivo con molienda. Tras la molienda reactiva se separa de nuevo mediante lavado con nitrógeno o a vacío el gas reactivo que queda.

Z. Konya y col. tampoco dan a conocer que con el procedimiento que parte de nanotubos de carbono se puedan obtener materiales de carbono que comprendan al menos en su superficie grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios. Además el procedimiento de Z. Konya y col. es desventajoso ya que para la obtención de grupos nitrógeno amínicos en la superficie de los nanotubos de carbono se debe usar junto con nitrógeno gas amoníaco venenoso y corrosivo.

Partiendo del estado de la técnica se plantea el objetivo de proporcionar un procedimiento que permita obtener materiales de carbono grafitico y de forma particular nanotubos de carbono que comprendan grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios al menos en su superficie, pudiendo realizarse la modificación con nitrógeno también fuera del procedimiento para la producción de nanotubos de carbono y siendo la modificación con nitrógeno la más sencilla posible, realizándose en condiciones técnicas no dañinas y económicas.

De forma sorprendente se ha encontrado ahora como primer objetivo de esta invención un procedimiento para la producción de materiales de carbono grafitico que comprenden grupos de nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios al menos en su superficie, partiendo de nanotubos de carbono, caracterizado porque se muelen nanotubos en atmósfera de nitrógeno puede conseguir este objetivo.

En lo que respecta a la presente invención los materiales de carbono grafitico que comprenden grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios al menos en su superficie, se refieren a materiales de carbono que comprenden carbono grafitico, que presentan en su superficie una proporción de al menos 1 % de átomos de nitrógeno en modificación piridínica, pirrólica y/o cuaternaria.

Según las formas de realización preferidas descritas a continuación del procedimiento de acuerdo con la invención, materiales de carbono grafitico que comprenden grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios al menos en su superficie, pueden obtenerse con al menos 5 % en átomos de nitrógeno en modificación piridínica, pirrólica y/o cuaternaria.

La superficie de los materiales de carbono grafitico se refiere en lo que respecta a la presente invención a aquella proporción de materiales de carbono grafitico que comprende grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios al menos en su superficie, que se pueden obtener mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (en lo sucesivo también de forma abreviada: XPS) de una medida. En general el especialista en la técnica conoce que la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) permite un análisis de la sustancia a investigar solo a una profundidad determinada, en función del equipo de análisis y de la muestra estudiada.

Materiales de carbono gráfico preferidos, que comprenden grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios al menos en su superficie, son nanotubos de carbono, que comprenden grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios al menos en su superficie.

5 Estos pueden presentar según la presente invención así como según el procedimiento dado a conocer en este documento en su superficie una proporción de al menos un 1 % de átomos de nitrógeno, preferiblemente al menos 5 % de átomos de nitrógeno en modificación piridínica, pirrólica y/o cuaternaria.

10 Los materiales de carbono gráfico que se obtienen según el procedimiento de acuerdo con la invención y sus formas de realización preferidas pueden presentar esta proporción de nitrógeno además de lo citado previamente en forma de grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternaria – también en otras formas de estructura. Una forma de estructura adicional puede ser también, por ejemplo, como nitrógeno amínico.

Es esencial para la presente invención sin embargo que con el procedimiento de acuerdo con la invención se puedan obtener grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios en los materiales de carbono gráfico, lo que no era posible con el estado de la técnica hasta ahora o a partir del procedimiento de producción de nanotubos de carbono modificados con nitrógeno.

15 El procedimiento de acuerdo con la invención es especialmente ventajoso ya que por una parte permite la modificación posterior de nanotubos de carbono con las formas de estructura citadas previamente del nitrógeno al menos en su superficie, por otro lado en comparación con los procedimientos catalíticos, de reacción se lleva a cabo de forma especialmente sencilla y por último permite simultáneamente dado el caso destruir al comienzo aglomerados presentes de nanotubos de carbono, de modo que se puede obtener nanotubos de carbono finamente dispersados con grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios al menos en su superficie. Además se puede prescindir del uso de gases tóxicos y corrosivos como, por ejemplo, amoníaco.

20 En el marco de estudios para la ruptura de los aglomerados citados previamente se encontró de forma sorprendente que tiene lugar una modificación química de nanotubos de carbono con las distintas formas de estructura del nitrógeno ya con el empleo de la molienda propiamente en una atmósfera de nitrógeno, de modo que se obtienen materiales de carbono gráfico con grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios. En contraposición al planteamiento según el estado de la técnica (véase Z. Konya y col.) el nitrógeno no es un gas inerte, sino que se puede usar directamente para la producción de materiales de carbono gráfico con grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios.

25 La atmósfera de nitrógeno presente según el procedimiento de acuerdo con la invención significa por tanto que la molienda de acuerdo con la invención tiene lugar en un ambiente en el que la proporción de nitrógeno es al menos 78 % en volumen, preferiblemente al menos 90 % en volumen.

En formas de realización especialmente preferidas del procedimiento de acuerdo con la invención la proporción en nitrógeno en el ambiente es al menos de 99 % en volumen. El procedimiento de acuerdo con la invención se puede realizar también en aire.

35 Las ventajas de los materiales de carbono gráfico obtenidos con grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios se basan de forma particular en los hechos de que por un lado sean activos catalíticamente, como se desprendió por ejemplo ya del documento DE 10 2007 062 421.4, y por otro lado de que se puedan unir a tales grupos nitrógeno otros grupos químicos, de modo que los materiales de carbono gráfico obtenidos con grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios se puedan funcionalizar químicamente de forma especialmente ventajosa, lo que ya se insinuaba igualmente en el documento DE 10 2007 062 421.4.

La molienda de acuerdo con la invención puede realizarse en todos los dispositivos conocidos en general por el especialista en la técnica para la molienda se realiza con adaptación a las particularidades que pueda tener el material a moler de nanotubos de carbono. La adaptación precedente es posible de forma sencilla para el especialista en la técnica.

45 En una forma de realización preferida de la presente invención se realiza la molienda en un molino con medios de molienda.

Ejemplos no limitantes de tales molinos con medios de molienda son, por ejemplo, molinos planetarios, de bolas, vibratorios y molino de bolas con agitador. Son molinos de medios de molienda preferidos los molinos planetarios.

El uso de un molino con medios de molienda es especialmente ventajoso ya que en tales dispositivos no tiene lugar una carga por frotación de los nanotubos de carbono, sino que con el entrecchoque de los medios de molienda y medios de molienda o medios de molienda y pared de la cámara de molino también se dan grandes fuerzas de impulso de los medios de molienda y/o pared de la cámara de molino, de modo que si uno o varios nanotubos de carbono se encuentran entre los medios de molienda y medios de molienda o medios de molienda y pared de la cámara de molino, con toda seguridad sufren carga mecánica intensiva.

Sin unirse a teoría alguna se evidencia que sería suficiente sufrir carga mecánica suficiente en poco tiempo en atmósfera de nitrógeno para obtener al menos en la superficie de los nanotubos de carbono un enlace químico del nitrógeno presente, de modo que se puedan producir de esta forma ya los materiales de carbono gráfico, que comprenden grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios al menos en su superficie.

La molienda según el procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo durante un periodo de tiempo de un minuto hasta dieciséis horas. Se prefiere una molienda durante un periodo de tiempo de cuatro a ocho horas.

El límite inferior del periodo de tiempo en el que se realiza la molienda está limitado en la práctica porque con el periodo se determina la probabilidad de una única solicitación a carga de un nanotubo de carbono que se va a moler.

Se ha evidenciado que un periodo de tiempo de un minuto ya conduce a una modificación medible de los nanotubos de carbono con nitrógeno, de modo que se puede partir de una probabilidad suficiente para una única solicitación a carga.

El límite superior del periodo de tiempo es ventajoso, ya que con una carga duradera de los nanotubos de carbono en el transcurso de la molienda también aumenta la probabilidad de modo que estos se transforman al menos en la superficie a un estado amorfo del carbono. Debido particularmente a la estructura de los nanotubos de carbono así como también a los materiales de carbono gráfico, que comprenden grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios al menos en su superficie, es esencial para sus propiedades positivas, que se evite esto. Se ha mostrado que esto se puede conseguir con una limitación de la duración de molienda como máximo dieciséis horas.

De esto será también evidente que según la duración de la molienda los nanotubos de carbono sean triturados mediante la molienda así configurada, de modo que ya no se encuentran en la definición precedente general de nanotubos de carbono, como se reconoce por lo general en el ámbito técnico, ya que la relación de diámetro a longitud relevante ya no se cumple. Debido a que los nanotubos de carbono comprenden en general una disposición gráfica del carbono en disposición química próxima, se habla en el marco de esta invención de materiales de carbono gráfico.

El especialista en la técnica está convencido no obstante que debido los requerimientos de probabilidad previamente indicado es posible un periodo de tiempo más corto y uno más largo para la molienda, sin que por ello se desvíen de la invención aquí presentada.

Es esencial para la presente invención además de la probabilidad precedente, también la entrada de un mínimo de energía en el material a moler de nanotubos de carbono.

Una entrada de energía de este tipo se encuentra según la presente invención en el intervalo de 5 kJ/g<sub>nanotubo de carbono</sub> a 4.000 kJ/g<sub>nanotubos de carbono</sub>. Preferiblemente la entrada de energía se encuentra en el intervalo de 500 kJ/g<sub>nanotubo de carbono</sub> a 2.500 kJ/g<sub>nanotubo de carbono</sub>.

La entrada de energía y la duración de la molienda están relacionadas una con otra por la capacidad de la molienda aplicada también por otros ámbitos. Sin embargo la entrada de energía depende también del dispositivo de molienda como tal.

La entrada de energía debería estar limitada por los mismos motivos que se indican previamente en relación a la duración de la molienda, tanto por la parte inferior como particularmente por la parte superior, para evitar de forma particular una formación de carbono amorfo.

5 En una forma de realización especialmente preferida de la presente invención se usa un molino planetario como molino con medios de molienda y se aplica una energía de 500 kJ/g  $g_{\text{nanotubo de carbono}}$  a 2500 kJ/g  $g_{\text{nanotubo de carbono}}$  en una duración de molienda de cuatro a ocho horas.

10 Esta forma de realización especialmente preferida de la presente invención es especialmente ventajosa ya que por un lado se maximiza la probabilidad precedente respecto al menos una única sollicitación a carga de los nanotubos de carbono y al mismo tiempo se regula la entrada de energía de modo que se obtiene carbono amorfo solo en cantidades mínimas.

Una forma de realización particularmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza porque se muelen nanotubos de carbono en atmósfera de nitrógeno con una proporción en nitrógeno de al menos 90 % en volumen en un molino planetario durante un periodo de tiempo de cuatro a ocho horas con entrada de 500 kJ/g  $g_{\text{nanotubo de carbono}}$  a 2.500 kJ/g  $g_{\text{nanotubo de carbono}}$  de energía.

15 Un objetivo adicional de la presente invención es el uso de materiales de carbono grafitico producidos de acuerdo con la invención con grupos de nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios al menos en su superficie, en polímeros, cerámicas o metales como componente compuesto para la mejora de la conductividad eléctrica y/o térmica y/o propiedades mecánicas. Igualmente es posible una aplicación de materiales de carbono grafitico producidos de acuerdo con la invención con grupos de nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios al menos en su superficie para la producción de conductores impresos y estructuras conductoras.

20 Otras aplicaciones de los materiales de carbono grafitico generados de acuerdo con la invención con grupos de nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios al menos en su superficie, comprenden el uso como medio de almacenamiento, por ejemplo, para hidrógeno o litio, en membranas, por ejemplo, para la limpieza de gases, en el campo de la medicina, por ejemplo, como armadura para el aumento del crecimiento de tejidos celulares, en el ámbito diagnóstico, por ejemplo, como marcadores, así como en la analítica química y física (por ejemplo en microscopios Rasterkraft).

25 Una aplicación de acuerdo con la invención preferida de los materiales de carbono grafitico generados de acuerdo con la invención con grupos de nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios al menos en su superficie, es su uso como catalizador en reacciones químicas. Se prefiere la reacción química de una reacción electroquímica. Con especial preferencia comprende la reacción química una reducción de oxígeno electroquímica.

En una aplicación como catalizador en reacciones electroquímicas se prefiere particularmente la aplicación como material de electrodos en celdas de combustible y electrólisis.

35 Las aplicaciones precedentes de los materiales de carbono grafitico generados con el procedimiento de acuerdo con la invención con grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios son por tanto particularmente ventajosas, ya que con la presente invención se puede conseguir una aplicación de este tipo económica y de forma sencilla, ya que los materiales de carbono grafitico obtenidos de acuerdo con la invención con grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios ya no se obtienen por tecnología de reacción, sino mediante formas de proceder puramente mecánicas en atmósfera de nitrógeno y en consecuencia se modifican químicamente con grupos nitrógeno.

40 A continuación se ilustra el procedimiento de acuerdo con la invención y la aplicación preferida de los nanotubos de carbono molidos en atmósfera de nitrógeno como catalizadores en función de ejemplos, entendiéndose los ejemplos no como limitación del planteamiento de la invención.

45 La figura 1 muestra las medidas según el ejemplo 2 para muestras, que se molieron según el ejemplo 1 durante dos (A), seis, (B), diez (C) y treinta (D) minutos, así como dos (E) y dieciséis (F) horas. Las escalas de medida de la representación para la muestra después de dieciséis horas (F) es válida igualmente para las muestras previas A a E.

La figura 2 muestra las medidas según el ejemplo 3 para muestras al comienzo del ensayo (A), o según el ejemplo 1, dos (B), quince (C), y treinta (D) minutos, así como una (E), dos (F) y dieciséis (G) horas. Las escalas de medida de la representación para la muestra tras dieciséis horas (G) corresponde a una longitud de 2  $\mu\text{m}$  y es válida igualmente para las muestras previas A a F.

- 5 La figura 3 muestra resultados de medida según el ejemplo 4, representándose sobre el pico de grafito (2) valores de medida normalizados ( $C_N$ ) frente al índice de ondas (W) para medidas de nanotubos de carbono no molidos (A), nanotubos de carbono molidos durante 10 minutos (B), nanotubos de carbono molidos durante cuatro horas (E), nanotubos de carbono molidos durante dieciséis horas (G) y negro de carbón (H). Con los números (1, 2, 3) son  
10 característicos picos de medida relevantes según el ejemplo 4, que permiten para las muestras A, B, E, G y H afirmaciones significativas sobre la densidad de defectos.

La figura 4 muestra una presentación logarítmica doble de la densidad de defectos ( $1/R$ ) frente a la duración de molienda (t) en minutos, para las medidas de los nanotubos de carbono según el ejemplo 4 después de 10 (B), 30 (C), 120 (D), 240 (E), 480 (F) y 960 (G) minutos.

- 15 La figura 5 muestra el resultado de medida según el ejemplo 5 tras una duración de molienda de ocho horas. Se representa como línea de trazo negro la señal de medida propia (c/s) frente a la energía de enlace (E), así mismo bajo la propia señal de medida, señales de medida idealizadas para posibles distintos tipos de enlace del nitrógeno. A este respecto se representa la señal de medida idealizada del nitrógeno unido piridínicamente (A) como línea  
20 negra a trazos cortos con máximo a una energía de enlace de 398,67 eV, la señal de medida idealizada del nitrógeno unido pirrólicamente (B) representada como línea de puntos-trazos negra con máximo en una energía de enlace de 400,67 eV, la señal de medida idealizada del nitrógeno unido cuaternario (C) representado como línea negra a trazos largos con máximo en una energía de enlace de 401,87 eV, la señal de medida idealizada del nitrógeno unido piridínicamente como óxido de nitrógeno (D) representado como línea de trazo gris con máximo en una energía de enlace de 403,37 eV y la señal de medida idealizada del nitrógeno unido como óxido de nitrógeno (E) representado como línea a trazos larga gris con máximo en una energía de enlace de 404,77 eV.

- 25 La figura 6 muestra la proporción de nitrógeno en la superficie de los materiales de carbono determinada según el ejemplo 5 en % de átomos (N) frente a la duración de molienda (t), para las muestras medidas antes del comienzo del ensayo (A), después de quince (B) y treinta (C) minutos, así como después de dos (D), cuatro (E), ocho (F) y dieciséis horas (G).

- 30 La figura 7 muestra la reducción de sobretensiones (U) para la reducción de oxígeno en función de la duración de molienda (t) por materiales antes del comienzo del ensayo (A), después de seis (B) y treinta (C) minutos, después de dos (D), cuatro (E), ocho (F) y dieciséis (G) horas según el ejemplo 6.

### **Ejemplos:**

#### **Ejemplo 1: procedimiento de acuerdo con la invención**

- 35 Se aplicaron 8 g de nanotubos de carbono (BayTubes®C 150 P, compañía Bayer MaterialScience AG) en recipiente de acero en el molino planetario de la compañía Retsch GmbH, Modell PM4, en el que se encuentran 530 g de bolas de acero de un diámetro de 2 mm. La salida de los Baytubes y el cierre del recipiente tuvieron lugar en un denominado "glovebox", que se lavó en continuo con nitrógeno puro. Por tanto imperaba en el interior de la cámara de molienda una atmósfera de nitrógeno de aproximadamente el 100 % en volumen.

- 40 El molino planetario se operó durante un periodo de dieciséis horas, extrayéndose muestras respectivas antes del comienzo del ensayo, después de una, dos, seis, diez, quince y treinta minutos así como después de una, dos, cuatro, ocho y dieciséis horas y conduciendo un estudio de microscopía de barrido por láser cofocal (CLSM) según el ejemplo 2 y/o un estudio por microscopía electrónica de barrido (REM) según el ejemplo 3 y/o estudios de espectroscopía Raman según el ejemplo 4 y/o un estudio XPS (espectroscopía fotoelectrónica) según el ejemplo 5 y/o una aplicación como catalizador según el ejemplo 6.

- 45 **Ejemplo 2: estudio de microscopía de barrido láser cofocal**

Se investigaron las muestras después dos (A), seis (B), diez (C) y treinta (D) minutos, así como después de dos (E) y dieciséis (F) horas en una microscopía de barrido láser cofocal (CLSM) del modelo TCS-NT, (compañía Leica).



Los resultados de los estudios se presentan de forma resumida en la figura 1. Se reconoce que con duración de molienda creciente el número de aglomerados de nanotubos de carbono se reduce.

### Ejemplo 3: estudio por microscopía electrónica de barrido (REM)

5 Se estudiaron las muestras antes del comienzo del ensayo (A), después de dos (B), quince (C) y treinta (D) minutos, así como después de una (E), dos (F) y dieciséis (G) horas en un microscopio electrónico de barrido (REM) del tipo S-FEG Sirion 100T (compañía FEI Company).

10 Los resultados de estudios se representan de forma resumida en la figura 2. Se reconoce que con duración de molienda creciente se reduce la longitud media de los nanotubos de carbono. Además se confirma el resultado de estudio del ejemplo 2 en el que se reduce el tamaño medio de los aglomerados de los nanotubos de carbono. Los estudios después de una a dieciséis (E a F) horas pueden obtenerse adicionalmente de modo que después de estos tiempos ya están presentes determinadas proporciones de carbono amorfo sobre la superficie de los aglomerados. De forma particular los materiales de carbono grafitico obtenidos ya no se encuentran bajo la definición general habitual de nanotubos de carbono. Se reconoce en cualquier caso también estructuras identificables pequeñas, transparentes, identificables como nanotubos de carbono sobre la superficie.

### 15 Ejemplo 4: estudio por espectroscopía Raman.

Se estudiaron las muestras antes del comienzo del ensayo (A), después de diez (B) y treinta (C) minutos, así como después de dos (D), cuatro (E), ocho (F) y dieciséis (G) horas con un espectrómetro Raman del modelo INDURAM, (compañía Horiba Jobin Ivon). Adicionalmente se estudió de forma análoga negro de carbón (H, XC72R referido a la compañía Vulcan).

20 Parte de los resultados del estudio se representan de forma resumida en la figura 3, representándose por motivos de claridad solo las muestras antes del comienzo del ensayo (A), después de diez minutos (B), después de cuatro (E) y dieciséis (G) horas, así como de negro de carbón (H).

25 Se reconoce en la figura 3 una adaptación creciente del espectro medido al del negro de carbón (H). Mediante el proceso de molienda se aumenta por un lado la anchura a mitad de altura del primer pico del defecto (1) con un número de ondas de aproximadamente  $1350\text{ cm}^{-1}$  y del pico de grafito (2) con un número de ondas de aproximadamente  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado es visible también una reducción clara en la intensidad del segundo pico de defecto (3) con un número de ondas de aproximadamente  $2700\text{ cm}^{-1}$ .

En la figura 4 se representa el logaritmo que con el uso de la fórmula (I)

$$R = \frac{I(3)}{I(1)} \quad (I)$$

30 da la densidad de defecto determinada ( $1/R$ ) frente al logaritmo de la duración de molienda en minutos. Según la fórmula (I)  $1/R$  es el cociente del valor de medida de la intensidad más alta del pico de grafito  $I(1)$  y del valor de medida de la máxima intensidad del segundo pico de defecto  $I(3)$ .

35 En la figura 4 se representan los valores respectivos para las muestras después de diez (B), treinta (C) minutos, así como después de dos (D), cuatro (E), ocho (F) y dieciséis (G) horas. La representación del valor antes del comienzo del ensayo ( $t = 0\text{ min}$ ) conlleva a representabilidad deficiente del logaritmo. La representación del valor de negro de carbón (H) conlleva identificabilidad exacta deficiente del segundo pico de defecto de una sustancia ya amorfa.

40 A partir de la figura 4 se reconoce una relación lineal entre el logaritmo de la duración de la molienda y el logaritmo de densidad de defectos, lo que posibilita optimizar la duración de molienda en los que respecta a los nanotubos de carbono no amorfos resultantes. De esto se puede determinar que la duración de la molienda de acuerdo con la invención es ventajosa ya que hasta ahí no se da "amofización" completa alguna.

En general se conoce el hecho de que se determine la densidad de defectos con uso de la fórmula (I) (por ejemplo, Vix-Guterl y col. J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 19361).

### Ejemplo 5: estudio de XPS

5 Se estudiaron las muestras antes del comienzo del ensayo (A), después de ocho (B) y dieciséis (C) horas con un equipo de XPS (XPS) de la compañía ULVAC PHI, tipo VersaProbe. Para la excitación se usó radiación K $\alpha$  de Al monocromática (1.486,6 eV).

10 El resultado del ensayo después de ocho horas (V) se representa en la figura 5. Se reconoce la línea a trazo negro de la señal de medida propia (c/s) de la línea N1s, representada frente a la energía de enlace (E). Las señales de medida posibles para los enlaces de nitrógeno establecidos de distintos tipos de enlace del nitrógeno se incluyen en la señal de medida, de modo que el solapamiento de las señales de medida para los distintos estados de enlace resulta del modo más exacto posible en la señal de medida real.

15 En la señal de medida del nitrógeno, que se presenta en la figura 5 como recorte, se reconocen 5 estados de unión distintos: nitrógeno unido piridínicamente (A, línea negra a trazos cortos), con una energía de enlace de 398,67 eV, nitrógeno unido pirrójicamente (B, línea a trazo de puntos negra) con una energía de enlace de 400,67 eV, nitrógeno unido cuaternario (C, línea negra a trazos largos) con una energía de enlace de 401,87 eV, nitrógeno unido piridínicamente como óxido de nitrógeno (D, línea de trazo gris) con una energía de enlace de 403,37 eV y nitrógeno presente como óxido de nitrógeno (E, línea a trazo largo gris) con una energía de enlace de 404,77 eV.

20 A partir de los datos de la figura 5 se determinó mediante integración y cálculo de superficie bajo las líneas A a E la proporción de nitrógeno en % de átomos de la superficie medida para los valores de medida de muestras antes del comienzo del ensayo (A), después de quince (B), y treinta (C) minutos, así como después de dos (D), cuatro (E), ocho ((F) y dieciséis (G) horas.

Los resultados de estos se representan de forma resumida en la figura 6. Durante el comienzo del ensayo (A) no se pudo encontrar proporción de nitrógeno alguna, se detectaron tras dieciséis (G) horas aproximadamente un 6 % de átomos de nitrógeno sobre la superficie de los materiales de carbono.

### 25 Ejemplo 6: uso de nanotubos de carbono molidos en atmósfera de nitrógeno

30 Para estudiar las propiedades electroquímicas, catalíticas de los materiales de carbono grafitico obtenidos según el ejemplo 1, que comprenden grupos nitrógeno piridínicos, pirrójicos y/o cuaternarios al menos en su superficie, se prepararon en primer lugar suspensiones de los materiales de carbono obtenidos del ejemplo 1, añadiendo 33,3 mg de material de carbono a 100 ml de acetona respectivamente en un matraz Erlenmeyer y se trataron después de esto durante respectivamente 30 minutos en un baño de ultrasonidos para obtener una suspensión lo más homogénea posible.

35 La suspensión así obtenida se aplicó a un electrodo de trabajo en forma de un electrodo de desplazamiento de anillo rotativo (material de electrodos: Glassy-Carbon, compañía Metrom), aplicándose cuatro veces a continuación 5  $\mu$ l de suspensión a este electrodo de trabajo y después de esto se evaporó respectivamente la acetona en condiciones ambientales (23 °C, 1013 hPa). Después de esto se aplicó finalmente al material de carbono que se encuentra en el electrodo de trabajo una capa de un carbohidrato fluorado (Nafion®, compañía DuPont), aplicando 5  $\mu$ l de una suspensión constituida por 0,26 mg/ml de carbohidrato fluorado en isopropanol y a continuación evaporándose el isopropanol de nuevo en condiciones ambientales (23 °C, 1013 hPa).

40 El electrodo de trabajo se sumergió suspendido tras las etapas de preparación precedentes respectivamente en una solución de ácido clorhídrico al 5 % en peso, que se aclimató térmicamente a 60 °C y estaba saturado con oxígeno por gasificación directa.

45 La medida se llevó a cabo luego en una disposición de 3 electrodos con el electrodo de trabajo, de un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata y un contraelectrodo de platino. Mediante una conexión eléctrica y control (potenciostato como fuente de tensión) se ajustó la tensión entre electrodo de trabajo y electrodo de referencia. Al mismo tiempo se asegura mediante la fuente de tensión que la corriente solo fluya por el electrodo de trabajo y el contraelectrodo y permanezca sin corriente el electrodo de referencia.

Con la fuente de tensión ajustable se ajustó partiendo de una tensión de 0,8 V frente al electrodo de plata/cloruro de plata – referencia citado previamente a una velocidad de 20 mV/s se ajustó hasta una tensión de -0,2 V, frente al electrodo de plata/cloruro de plata – referencia respectivamente una tensión de medida respectiva para el electrodo de trabajo.

- 5 En función de las tensiones se midió la corriente resultante. La forma de proceder precedente se repitió respectivamente ocho veces.

- 10 A partir de los datos de medida obtenidos de corriente en función de la tensión aplicada se pudo determinar con uso del potencial en general conocido, potencialmente necesario, para la reducción de oxígeno (+ 0,401 V) la sobretensión real, que dio cada tensión adicional (de cada potencial adicional), que sería necesaria en condiciones reales para provocar una reducción real del oxígeno.

Debido a que los materiales de carbono gráfico producidos de acuerdo con la invención, que comprenden grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios al menos en su superficie, son compuestos catalíticamente activos de una reacción de reducción de este tipo, se redujo esta sobretensión que se pudo atribuir por ejemplo a una inhibición cinética de la reacción.

- 15 Se compararon las tensiones que se aplican necesarias con una corriente de 200  $\mu$ A para materiales antes del comienzo del ensayo (A), después de seis (B) y treinta (C) minutos, después de dos (D), cuatro (E), ocho (F) y dieciséis (G) horas.

En la figura 7 se representan las sobretensiones encontradas (U) en función de la duración de la molienda (t).

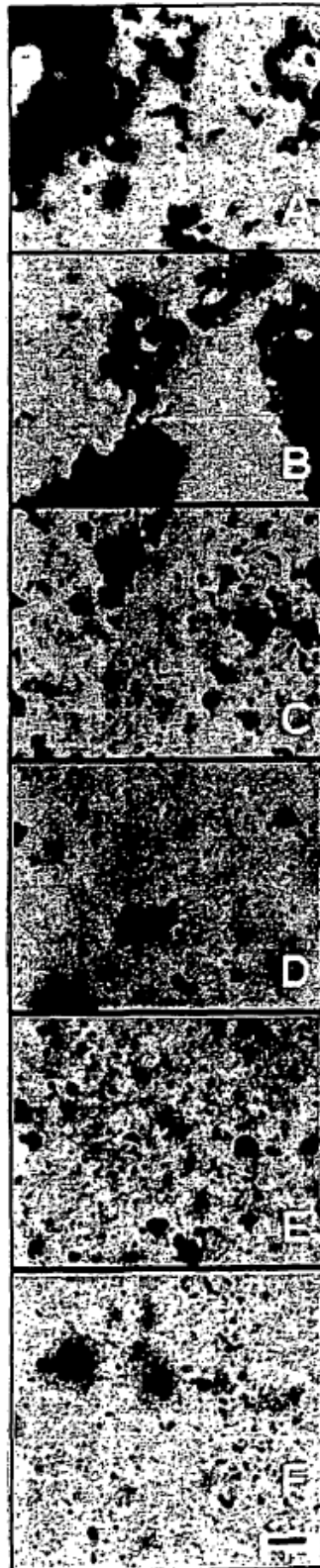
- 20 Se reconoce que en función de la duración de molienda se reduce exponencialmente la sobretensión. De esto resulta el uso ventajoso de acuerdo con la invención de materiales de carbono gráfico, que comprenden grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios al menos en su superficie para la reducción electroquímica de oxígeno.

- 25 De forma particular se pudo comprobar por tanto que una duración de la molienda de hasta ocho horas para tal fin representa un óptimo certero, ya que un doblamiento adicional de la duración de molienda hasta dieciséis horas no ha tenido como consecuencia reducción adicional alguna de la sobretensión, demostrando que no merece la pena.

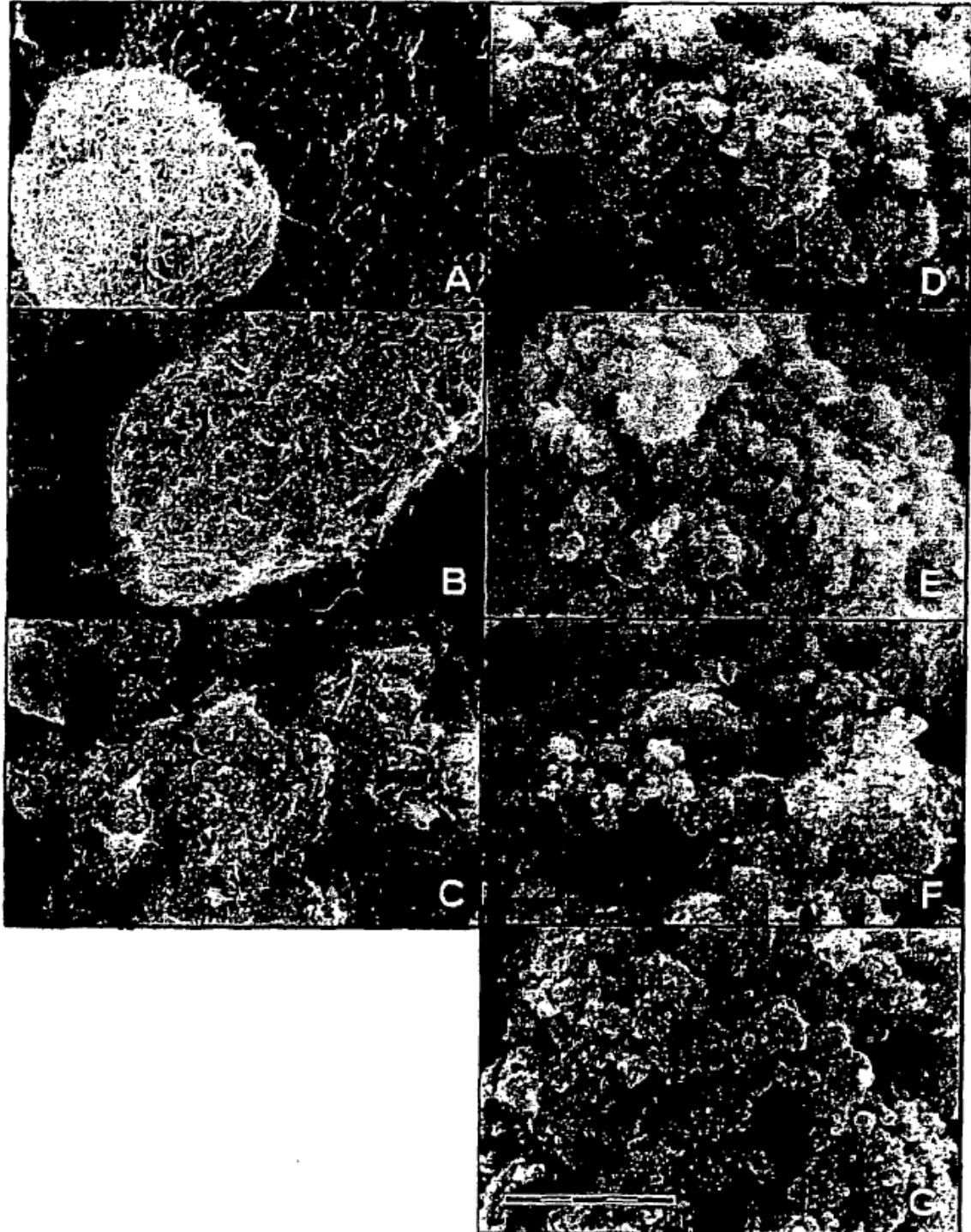
# REIVINDICACIONES

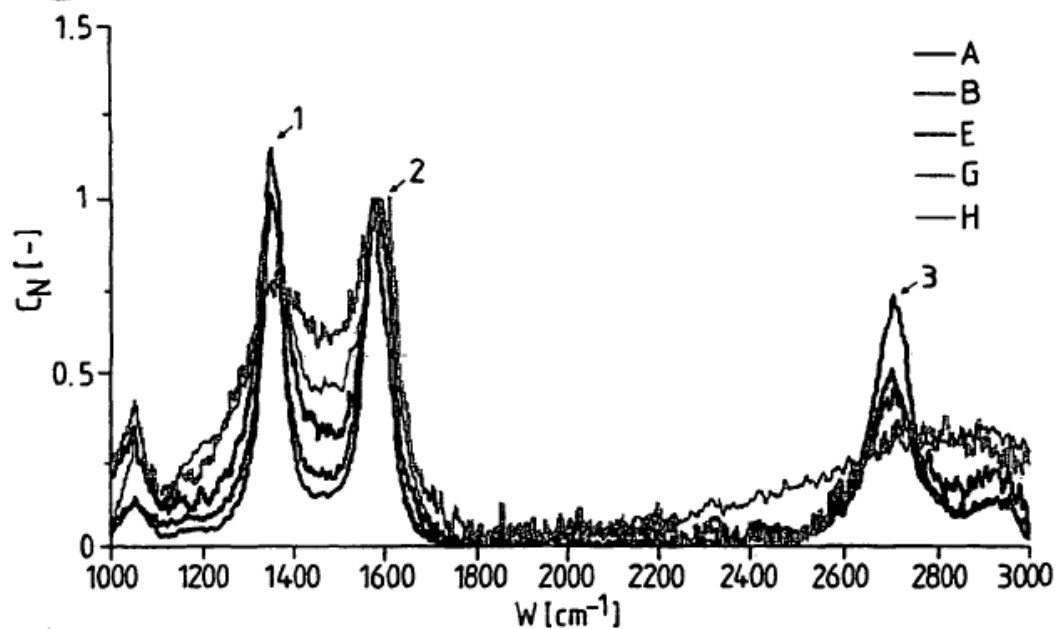
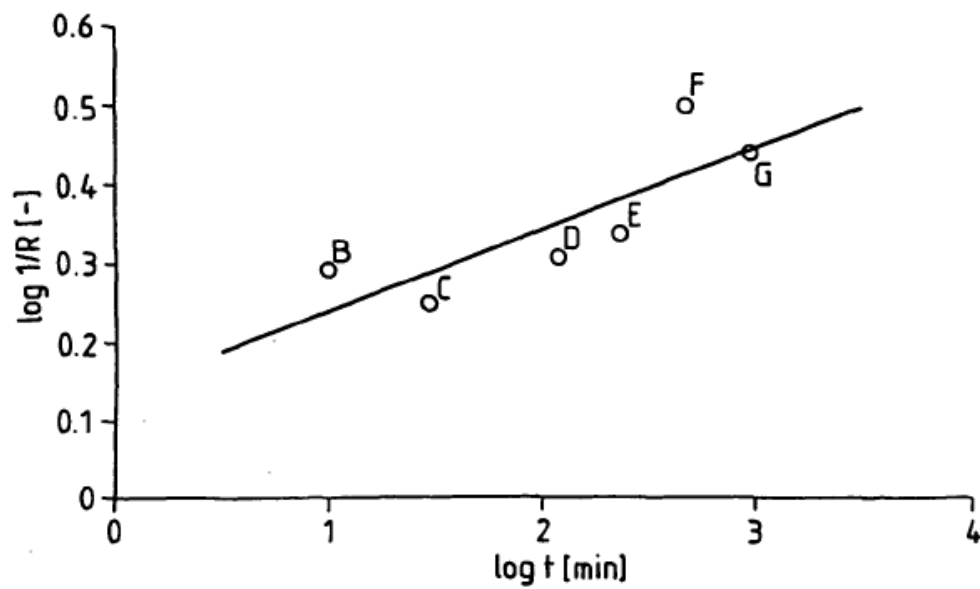
1. Procedimiento para la producción de materiales de carbono gráfico, que comprenden grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios al menos en su superficie, partiendo de nanotubos de carbono, caracterizado porque se muelen nanotubos de carbono en atmósfera de nitrógeno.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la atmósfera de nitrógeno presenta una proporción de nitrógeno de al menos el 90 % en volumen, preferiblemente de al menos el 99 % en volumen.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la molienda se realiza en un molino con medios de molienda.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la molienda se realiza en un molino planetario.
- 10 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la molienda se realiza durante un periodo de tiempo de un minuto a dieciséis horas, preferiblemente durante un periodo de tiempo de cuatro a ocho horas.
- 15 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la molienda se aplica energía de 5 kJ/g nanotubo de carbono a 4.000 kJ/g nanotubo de carbono, preferiblemente en el intervalo de 500 kJ/g nanotubo de carbono a 2.500 kJ/g nanotubo de carbono.
7. Uso como catalizador en reacciones químicas de materiales de carbono gráfico generados según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6 con grupos nitrógeno piridínicos, pirrólicos y/o cuaternarios al menos en su superficie,.
8. Uso según la reivindicación 7, caracterizado porque la reacción química es una reacción electroquímica.
- 20 9. Uso según la reivindicación 8, caracterizado porque la reacción electroquímica comprende una reducción de oxígeno.
10. Uso según la reivindicación 8, como material de electrodos en células de combustión y de electrólisis.

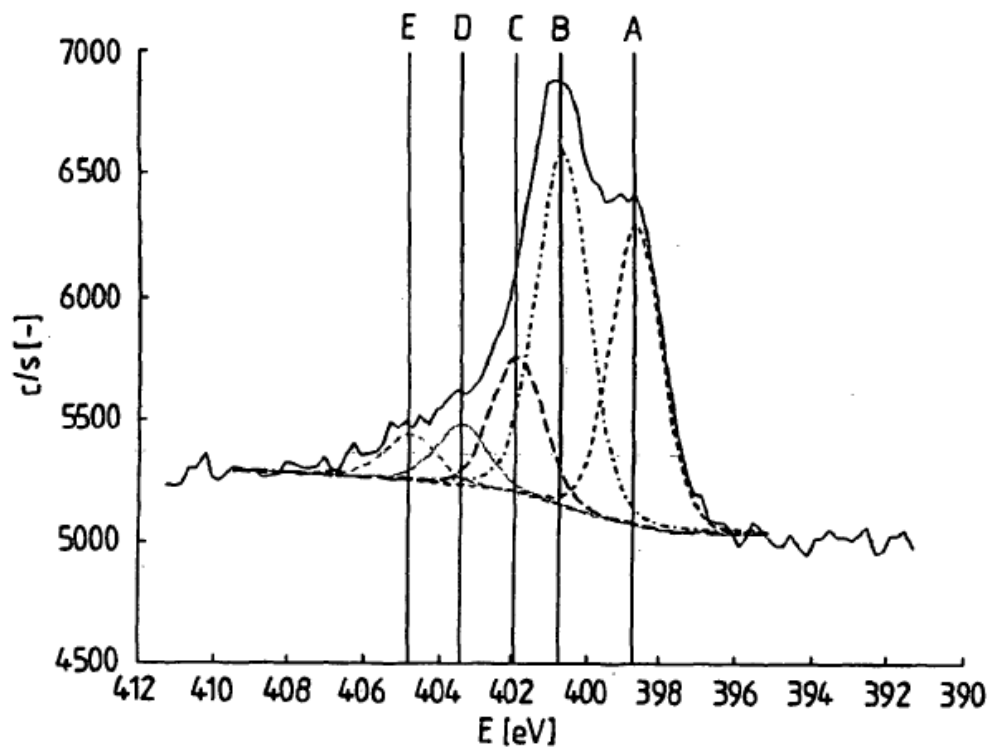
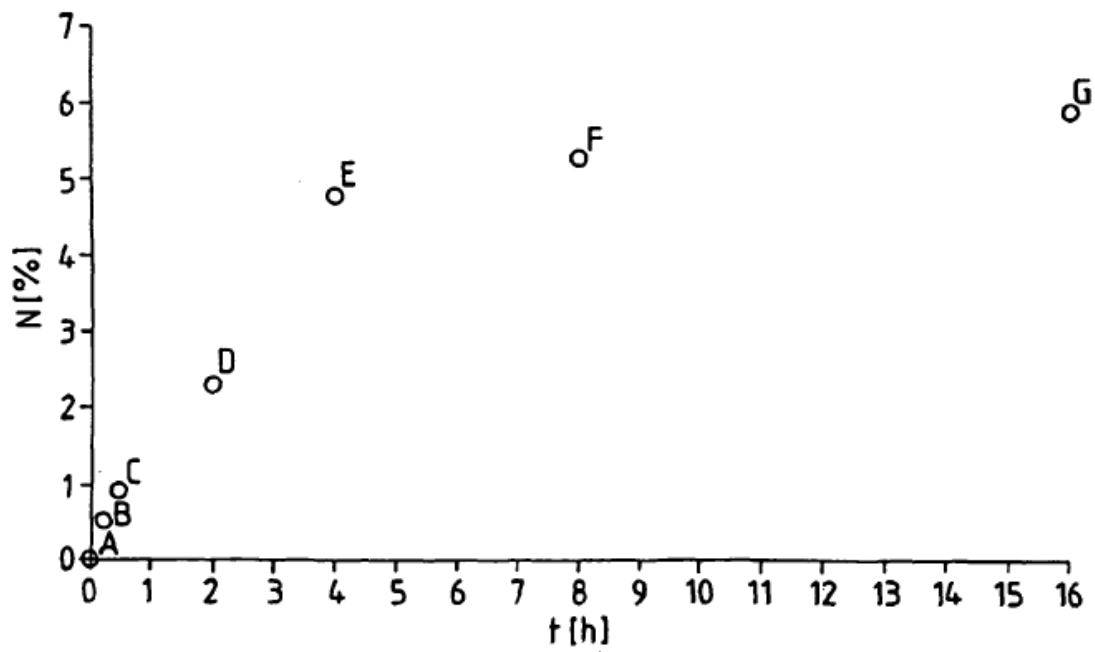
***Fig. 1***



**Fig. 2**



**Fig.3****Fig.4**

**Fig. 5****Fig. 6**



**Fig. 7**